

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07094186 A**

(43) Date of publication of application: **07.04.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/40

(21) Application number: **05236257**

(22) Date of filing: **22.09.93**

(71) Applicant: **NIPPONDENSO CO LTD**

(72) Inventor: **HASEGAWA JUN
SUZUKI KATSUHIKO**

**(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a negative electrode for a lithium secondary battery, in which the growth of dendritic crystals is suppressed.

CONSTITUTION: At least the surface of a substrate of a lithium negative electrode is composed of metallic lithium which composes a matrix and another element having electronegativity larger than that of lithium which is dispersed and held in the matrix. The growth of dendritic crystals is suppressed by such a reason that grain boundaries, defects, or extremely fine curvatures are produced on the surface of the substrate by the

presence of another element, for example, a Vb group element of the periodic table, such as phosphorus, having electronegativity larger than the electronegativity of lithium, which is regarded as producing a large number of crystal nucleus forming points. In the initial stage of charging, lithium is preferentially deposited on the different element and the extremely fine curvatures to produce a large number of crystal nuclei. The deposition of lithium is continued and lithium crystals are in contact with adjacent ones to form a lithium layer. Partial growth of crystals like a dendritic crystal is retarded, and cycle life is lengthened and quick charge can be realized.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-94186

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-236257

(22) 出願日 平成5年(1993)9月22日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 長谷川 順

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 鈴木 克彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57) 【要約】

【目的】 デンドライト結晶の成長が抑制されるリチウム二次電池負極を提供する。

【構成】 リチウム負極の少なくとも基板表面部分がマトリックスを構成する金属リチウムと該マトリックス中に分散保持されたリチウムの電気陰性度より大きな電気陰性度をもつ他の元素とで構成されている。デンドライト結晶の成長が抑制されるのは、負極を形成する基板の表面に極めて多数の結晶核生成点となると考えられるリチウムの電気陰性度より大きな電気陰性度をもつ他の元素、例えば隣等の周期表の第5b族元素の存在による粒界、欠陥あるいは極微細屈曲部が存在するためと思われる。そのため充電初期にこれら表出した異種金属および微細屈曲部にリチウムが優先的に析出し極めて多数のリチウム結晶核が形成される。そしてリチウムの析出が継続すると互いに隣同士のリチウム結晶が接触して一体化しリチウム層となる。このためデンドライト結晶のような部分的に結晶が突出するような現象が抑制され、充放電寿命が長く、急速充電が可能となる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも基板表面部分がマトリックスを構成する金属リチウムと該マトリックス中に分散保持されたリチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素とで構成されていることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】少なくとも基板表面部分がマトリックスを構成する金属リチウムと該マトリックス中に分散保持された周期表の第 5 b 族元素とで構成されていることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】周期表の第 5 b 族元素は磷であり、その濃度は 5×10^{18} 原子/cm³ 未満である請求項 1 記載のリチウム二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池用負極、特にデンドライトの巨大結晶の成長を抑制したリチウム二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来技術】電位が一番卑であり、単位重量および単位体積あたりのエネルギー密度が最大となるリチウム金属が、高エネルギー密度化を目指す二次電池系の負極活物質として注目されている。例えば特開平 2-139860 号公報には、リチウム二次電池が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウム金属をそのまま負極に用いたリチウム二次電池は、充放電にともなうリチウム金属の溶解、析出によって生成するリチウムのデンドライト結晶により、負極の充放電効率が低下するため、充放電寿命が短くなると考えられる。また、大きく成長したデンドライト結晶がセパレータを突き破り、陽極と接触してショートするという問題も考えられる。

【0004】本発明はかかる問題を解決しようとするもので、大きなデンドライト結晶の成長を抑制し、充放電効率が高く充放電寿命の長いリチウム二次電池用負極を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、リチウムマトリックス中に磷をドーブしたリチウム合金上にリチウムを析出させたところ、磷の濃度が所定値以下では、リチウムのデンドライト結晶が析出せず、平滑な面をもつリチウムが析出することを見いだした。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明のリチウム二次電池用負極は、少なくとも基板表面部分がマトリックスを構成する金属リチウムと該マトリックス中に分散保持されたリチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素とで構成されていることを特徴とする。

【0006】本発明の負極の基板としては、リチウム金属板あるいはその他導電性材料で形成された板材を使用

2

することができる。基板の大きさ形状は用途に応じ任意のものとすることができる。本発明の負極はこの基板の少なくとも表面部分がマトリックスを構成する金属リチウムとマトリックス中に分散保持されたリチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素と周期表の第 5 b 族元素とで構成されている。リチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素として周期表の第 5 b 族元素を挙げることができる。そしてこの周期表の第 5 b 族元素としては P、As および Sb を挙げることができる。周期表の第 5 b 族元素の濃度は 5×10^{18} 原子/cm³ 未満であることが好ましい。濃度が高くなるとデンドライトが生成されやすくなる実験結果が得られている。

【0007】リチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素をリチウムマトリックスに分散保持させる方法としては、リチウムの電気陰性度より大きい電気陰性度を有する他の元素をイオン化して基板表面に打ち込むイオン注入法とか、金属元素のターゲットに強力なエネルギーを照射して金属をスパッタリングし基板表面に打ち込むスパッタリング法を用いることができる。また、通常の合金を作るように、リチウムと他の元素を溶解して合金化して得てもよい。

【0008】

【発明の作用・効果】本発明のリチウム二次電池用負極は、負極を形成する基板の表面に極めて多数の結晶核生成点となると考えられる異種金属による粒界または欠陥あるいは極微細屈曲部が存在する。このため本発明のリチウム二次電池用負極は充電初期にこれら表出した粒界または欠陥あるいは微細屈曲部にリチウムが優先的に析出し極めて多数のリチウム結晶核が形成される。そしてリチウムの析出が継続すると互いに隣同士のリチウム結晶が接触して一体化しリチウム層となる。このリチウム層の表面全体が結晶成長面となる。このため充電が更に継続すると、リチウムはリチウム層の表面全体に同等に析出しリチウム層の厚さのみが増大する。このためデンドライト結晶のような部分的に結晶が突出するような現象は抑圧される。

【0009】このように本発明のリチウム二次電池用負極はデンドライト結晶の成長を抑制できるので、充放電寿命が長く、急速充電が可能となる。

【0010】

【実施例】直径 1.5 mm、厚さ 400 μm の純金属リチウム箔を用い、この箔表面にイオン注入装置で磷を打ち込みリチウム二次電池用負極を調製した。なお、磷濃度による影響を調べるため、磷を打ち込まなかった磷濃度 0 のもの (No. 1)、単位面積あたり 10^{15} cm⁻² 磷をドーブしたもの (No. 2)、 5×10^{15} cm⁻² 磷をドーブしたもの (No. 3)、 10^{16} cm⁻² 磷をドーブしたもの (No. 4) および 10^{17} cm⁻² 磷をドーブしたもの (No. 5) の 5 種類のリチウム二次電池用負極

3

を調製した。これら4種類のリチウム二次電池用負極のドーピング条件およびリチウム二次電池用負極表面の燐濃度を次の表にまとめて示す。なお、以下に説明するリチウ

4

ム二次電池の充放電試験による負極表面のリチウム結晶の析出状態を合わせて表に示す。

負極No	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
注入元素	なし	燐	燐	燐	燐
注入量	—	$1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
加速電圧	—	350 KeV	350 KeV	350 KeV	350 KeV
負極表面部分の燐濃度	0	$5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$	$1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$	$5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$	$5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$
結晶形態	デンドライト	平滑	平滑	一部デンドライト	デンドライト

上記した5種類の負極をそれぞれ使用し、正極として金属酸化物材料、電解液にプロピレンカーボネートの1モル/リットル LiClO_4 、セパレータとしてポリオレフィン系多孔フィルムを使用して、直径15mmのボタン型リチウム二次電池4種類を作った。これらのリチウム二次電池を使用して充放電試験をおこなった。なお、各負極表面に析出するリチウム結晶の結晶形態は、電流密度 1.9 mA/cm^2 の充電条件で、充電時間80分時のリチウム結晶を観察した。

【0011】結果は表に示したように、No. 1およびNo. 4の負極ではデンドライト結晶の析出がみられた。しかしNo. 2およびNo. 3の負極ではその表面

20 が平滑でデンドライト結晶は見られなかった。この結果より、燐の濃度が $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 未満では充電時のデンドライト結晶の析出が抑制されることが明らかとなった。

【0012】なお、この実施例では電解液としてプロピレンカーボネート(PC)/ LiClO_4 を用いたが、他の電解液、例えばPC+DME/ 1 M LiClO_4 、PC+DME/ 1 M LiPF_6 等を、正極として LiMn_2O_4 等リチウムをドーピングおよび脱ドーピングする物質であればよい。さらに電池形状もボタン型に限られるもの

30 ではなく、他の形状のものとすることができる。